

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06256779 A**

(43) Date of publication of application: **13.09.94**

(51) Int. Cl

**C10L 3/10
B01D 53/34
B01J 20/02**

(21) Application number: **05325935**

(22) Date of filing: **29.11.93**

(30) Priority: **27.11.92 JP 04341235**

(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**

(72) Inventor: **MASUDA MASATAKA
OKADA OSAMU
TABATA TAKESHI
TAKAMI SUSUMU**

(54) METHOD FOR DESULFURIZING TOWN GAS

(57) Abstract:

PURPOSE: To stably and readily obtain a highly desulfurized town gas with a small amount of a desulfurizing agent for a long period by desulfurizing the town gas without containing hydrogen gas with the specific desulfurizing agent while adding the hydrogen to the town gas.

CONSTITUTION: Hydrogen in an amount of preferably 1-5% is added to a town gas without containing the hydrogen gas and the town gas is simultaneously desulfurized with a copper-zinc-based desulfurizing agent prepared by a coprecipitation method to desulfurize the town gas. A Cu-Zn-based desulfurizing agent, etc., obtained by mixing an aqueous solution containing a cooper compound and a zinc compound with an aqueous solution of an alkaline substance, forming a precipitate, then washing the precipitate with water, filtering and drying the resultant precipitate, burning the dried precipitate at 270-400°C and further reducing the burned substance with hydrogen is preferred as the

desulfurizing agent. The desulfurization is usually carried out by passing the town gas and hydrogen through a desulfurizing tube filled with the desulfurizing agent. Furthermore, the town gas is preferably preheated with a heater, etc., and desulfurized at 250-300°C.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256779

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 L 3/10				
B 0 1 D 53/34	1 2 1 Z			
B 0 1 J 20/02		B 7202-4G		
		6958-4H	C 1 0 L 3/ 00	B

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-325935

(22)出願日 平成5年(1993)11月29日

(31)優先権主張番号 特願平4-341235

(32)優先日 平4(1992)11月27日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 増田 正孝

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

(72)発明者 岡田 治

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

(72)発明者 田畑 健

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

(74)代理人 弁理士 廣瀬 孝美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 都市ガスの脱硫方法

(57)【要約】

【目的】 水素ガスを含有しない都市ガスの脱硫方法であって、硫黄含有量を高度に低下することができる方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の脱硫方法は、水素ガスを含有しない都市ガスに水素を添加し、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用いて脱硫することからなる。本発明によれば、脱硫性能が極めて優れた銅-亜鉛系脱硫剤が用いられているとともに共存する水素の効果により、少量の脱硫剤で、高度に脱硫された都市ガスを長時間安定して容易に得ることができるという効果を奏する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素ガスを含有しない都市ガスに水素を添加し、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用いて脱硫することを特徴とする都市ガスの脱硫方法。

【請求項2】 都市ガスに水素を0.01~10% (容量%) 添加する請求項1記載の都市ガスの脱硫方法。

【請求項3】 銅-亜鉛系脱硫剤が、酸化銅-酸化亜鉛混合物又は酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物を水素還元して得られた脱硫剤である請求項1又は2記載の都市ガスの脱硫方法。

【請求項4】 都市ガス中の硫黄含有量を5ppb以下に脱硫する請求項1から3のいずれかに記載の都市ガスの脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は都市ガスの脱硫方法に関し、より詳細には、水素ガスを含まない都市ガス中の硫黄含有量を長時間安定して高度に低下させ得る脱硫方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 都市ガス中には、多くの場合、硫黄濃度として約5ppm以上の硫黄化合物が付臭剤として含まれている。付臭剤としては、その目的から、ジメチルサルファイド等、物理化学的に安定で、容易に吸着されない硫黄化合物が採用されている。これらの硫黄化合物は、触媒等を用いて都市ガスを改質・燃焼する場合には、それらの触媒に悪影響を与える原因となるので、脱硫剤を用いた脱硫工程に付され、硫黄分を除去したのち使用される。このような安定な硫黄化合物を除去する方法としては、化学プロセスで石油留分等の脱硫に使われている水添脱硫法、活性炭等による吸着脱硫等が考えられる。しかし、前者においては、到達可能な脱硫レベルは0.1ppm程度であるので、触媒の被毒を完全に防止することができない。また、後者においては、活性炭は都市ガス中に数千ppmのオーダーで含まれる炭素数3~6以上の炭化水素も同時に吸着してしまうため、本来、硫黄化合物が吸着すべきサイトのほとんどが利用できず、十分な硫黄吸着量を確保しようとすると、必要活性炭量が膨大になるという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、特開平2-302496号公報に開示されているように、銅系脱硫剤を用いて都市ガスを脱硫する方法がある。この方法では都市ガス中の硫黄含有量を0.1ppb以下に脱硫することが可能であり、かつ活性炭と比較して十分なライフを持っているが、実際のプロセスに組み込み長時間安定して使用するには、更に長時間のライフを持つことが要求されている。本発明は、上記従来技術の問題点を解消

するために創案されたもので、本発明者等が種々研究を重ねた結果、水素ガスを含有しない都市ガスを、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用いて脱硫する際に、ジメチルサルファイドなど吸着脱硫では除去しにくい硫黄化合物の脱硫に、微量の水素が重要な役割をしており、都市ガスに少量の水素を添加して脱硫することにより、都市ガス中の硫黄化合物を長時間安定して、著しく低減できることを見出して完成したもので、本発明は都市ガスを高度に且つ長時間安定して脱硫できる脱硫方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決すべくなされた、本発明の都市ガスの脱硫方法は、水素ガスを含有しない都市ガスに水素を添加し、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用いて脱硫することからなる。特に、都市ガスに、約0.01% (容量%、以下同様) 以上の水素を添加することによって行われるが、水素添加量をむやみに多くしても脱硫効果に変わりはなく、その場合にはむしろ経済的に不利になる。従って、0.01~10%程度の水素、好ましくは0.1~7%程度の水素、より好ましくは1~5%程度の水素を添加しながら、都市ガスを脱硫する方法が好適である。本発明の方法によれば、脱硫後の都市ガス中の硫黄含有量を確実に5ppb (硫黄分として、以下同様) 以下、通常の条件では1ppb以下、好ましい条件では0.1ppb以下に低減することができる。

【0005】 本発明において、水素ガスを含有しない都市ガスには、例えば、13Aなどのガス事業法で定められた分類名称で呼ばれるガスや、パイプライン又はボンベで供給されるLPGなどが包含され、より具体的には、C₁~C₆の炭化水素を主成分とするガス、例えば、天然ガス、液化天然ガス、液化石油ガス、石油精製オフガス、及びこれらの混合ガスが包含される。本発明の脱硫方法は、脱硫剤として、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用い、都市ガスに水素を添加しながら当該脱硫剤に接触させることにより行われる。銅-亜鉛系脱硫剤としては、少なくとも銅及び酸化亜鉛を含有し、共沈法により調製された脱硫剤であれば特に限定されるものではないが、好ましくは下記に示すような方法により調製されたCu-Zn系脱硫剤、Cu-Zn-Al系脱硫剤などが好適に使用される。

【0006】 (1) Cu-Zn系脱硫剤

銅化合物 (例えば、硝酸銅、酢酸銅等) 及び亜鉛化合物 (例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等) を含む水溶液とアルカリ物質 (例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等) の水溶液を混合して沈殿を生じさせる (共沈法)。生成した沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約270~400℃で焼成し、一旦水でスラリーとした後、濾過・乾燥し、酸化銅-酸化亜鉛の焼結体を得る。酸化銅及び酸化亜鉛の配合比は、原子比で通

常、銅：亜鉛＝1：約0.3～1.0、好ましくは1：約0.5～3、より好ましくは1：約1～2.3程度とすることが好ましい。亜鉛量が少なすぎる場合には、銅のシンタリングを効果的に防止することができず、一方亜鉛量が多すぎる場合には、銅系脱硫剤としての十分な脱硫性能を発揮しない。次いで、かくして得られた混合酸化物を水素還元する。水素還元は、好ましくは、水素含有量6%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように、反応に関与しないガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガス、メタンガス等）により希釈された水素ガスの存在下に、150～350℃程度で上記混合物を還元処理することにより行われる。このようにして得られるCu-Zn系脱硫剤は、他の担体成分としてある種の金属化合物、例えば、酸化クロムなどを含有していてもよい。また、上記の工程において、沈殿物を焼成する際又は焼結体を水素還元する際に、必要に応じて助剤を加えた後、タブレットや押出成形物などの形状に成形するのが好ましい。

【0007】(2) Cu-Zn-Al系脱硫剤

銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅等）及び亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等）及びアルミニウム化合物（例えば、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等）を含む水溶液とアルカリ物質（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）の水溶液を混合して、沈殿を生じさせる（共沈法）。この時、アルミニウム化合物はアルカリ物質の溶液に加えておいて、この溶液と銅化合物及び亜鉛化合物を含む水溶液を混合して沈殿を生成してもよい。次いで、生成した沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約270～400℃で焼成し、一旦水でスラリーとした後、濾過、乾燥し、酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの焼結体を得る。酸化銅、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムの配合比は、原子比で通常、銅：亜鉛：アルミニウム＝1：約0.3～1.0：約0.05～2、より好ましくは1：約0.6～3：約0.3～1程度とすることが好ましい。亜鉛量が少なすぎる場合には、銅のシンタリングを効果的に防止することができず、一方亜鉛量が多すぎる場合には、銅系脱硫剤としての十分な脱硫性能を発揮しない。また、アルミニウム量が少なすぎる場合には、Cu-Zn構造を安定化することができず、一方アルミニウム量が多すぎる場合には、脱硫性能が低下する。次いで、かくして得られた混合酸化物を水素還元する。水素還元は、好ましくは、水素含有量6%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように、反応に関与しないガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガス、メタンガス等）により希釈された水素ガスの存在下に、150～350℃程度で上記混合物を還元処理することにより行われる。このようにして得られるCu-Zn-Al系脱硫剤は、他の担体成分としてある種の金属化合物、例えば、酸化クロムなどを含有していても

よい。また、上記の工程において、沈殿物を焼成する際又は焼結体を水素還元する際に、必要に応じて助剤を加えた後、タブレットや押出成形物などの形状に成形するのが好ましい。

【0008】上記(1)及び(2)における混合酸化物の水素還元に関し、銅は融点が低いと、熱により粒径が増大し、表面積が減少しやすく、また、過度の熱により細孔構造が微妙に変化して、その結果、脱硫剤としての特性が大きく変化する。更に、酸化銅の水素還元は発熱反応である。従って、混合酸化物の水素還元の際しては、混合酸化物の水素還元を温和な条件下に進行させるのが好ましく、前記のように水素含有量6%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように、反応に関与しないガスにより希釈された水素ガスの存在下に、150～350℃程度の温度に維持しつつ還元処理する方法が好適である。反応に関与しないガスとしては、窒素ガス等の不活性ガスが好適に使用される。

【0009】上記の方法で得られる銅-亜鉛系脱硫剤は、微粒子の凝集体からなる緻密な構造をしており、非常に小さい銅微粒子が、酸化亜鉛粒子表面に均一に分散しているとともに、酸化亜鉛との化学的な相互作用により高活性状態になっている。また、Cu-Zn-Al系脱硫剤においては、酸化アルミニウムは全体に分布し、熱による銅粒子、酸化亜鉛粒子のシンタリングを防いで高活性な状態を保持している。従って、これらの脱硫剤を使用する場合には、都市ガス中の硫黄含有量を確実に5ppb以下、通常の場合では1ppb以下、更に適当な条件では容易に0.1ppb以下とすることができ、特にCu-Zn-Al系脱硫剤にあつては、酸化アルミニウムの作用により、耐熱性に優れ、高温での強度低下及び硫黄吸着力の低下を著しく減少させることができるという利点が見られるため、使用温度域の制約が緩和される。

【0010】本発明の脱硫方法は、上記のようにして調製された銅-亜鉛系脱硫剤を150～300℃の温度範囲で使用する。Cu-Zn-Al系脱硫剤にあつては、150～400℃程度の温度範囲で使用してもよい。好ましくは、都市ガスを脱硫する前に、加熱器を用いるか又は脱硫ガスと熱交換することにより都市ガスを予熱し、150～400℃程度で脱硫すればよい。脱硫温度は硫黄化合物の分解反応速度を速くするという点では、より高い温度で脱硫することが望ましいが、一方、あまり温度が高いと脱硫剤の銅成分がシンタリングを起こし脱硫剤の表面積が減少する。従って、実際には200～350℃、より好ましくは250～300℃で使用するものが好ましい。

【0011】本発明の脱硫方法は、通常、銅-亜鉛系脱硫剤が充填された脱硫管に都市ガスと水素を通じることにより行われる。添加する水素量は厳密には都市ガス中に含まれている硫黄の種類、量などに応じて調整される

が、実際含まれている硫黄量はppmオーダーの量であるため、少なくとも0.01%以上の水素を添加することによって行われる。しかし、水素添加量をむやみに多くしても脱硫効果に変わりはなく、その場合にはむしろ経済的に不利になる。従って、0.01~10%程度の水素、好ましくは0.1~7%程度の水素、より好ましくは1~5%程度の水素を添加しながら、都市ガスを脱硫する方法が好ましい。また、水蒸気改質プロセスの前処理の脱硫として使用する場合には、水蒸気改質反応によってできた水素を一部リサイクルすることによって使用することができる。充填すべき脱硫剤の量は、都市ガス中の硫黄含有量、使用条件等により適宜設定されるが、通常、GHSVが200~4000 (l/h) 程度、好ましくは300~2000 (l/h) 程度となるように定めればよい。

【0012】また、銅-亜鉛系脱硫剤の寿命を延ばすには、銅-亜鉛系脱硫剤の前に酸化亜鉛系吸着脱硫剤を充填し、酸化亜鉛で吸着され得る硫黄化合物を予め除去することが望ましい。この方法によれば、都市ガス中に含まれている硫化水素等が酸化亜鉛で除去されるので、銅-亜鉛系脱硫剤の負荷が軽減され、結果として寿命が延長される。また、メルカプタン系の硫黄化合物が都市ガスに含まれている場合にも、酸化亜鉛で吸着されるので、銅-亜鉛系脱硫剤の負荷が軽減され、結果として寿命が延長される。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、脱硫性能が極めて優れた銅-亜鉛系脱硫剤が使用されているとともに共存する水素の効果により、少量の脱硫剤で、高度に脱硫された *

* 都市ガスを長時間安定して容易に得ることができるという効果を奏する。従って、硫黄被毒に弱い触媒を使用して都市ガスを改質する場合等において、触媒の硫黄被毒を実用上完全に防止することができるなど、硫黄による悪影響を極めて高度なレベルまで排除することが可能である。

【0014】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

硝酸銅と硝酸亜鉛をモル比1:1の割合で含有する混合水溶液と、炭酸ナトリウムの水溶液を、80℃程度に保持した精製水に攪拌下一定の速度で同時滴下した。生成した沈殿を熟成、洗浄、濾過、乾燥後、直径1/8インチ×長さ1/8インチに打錠成形し、更に約280℃で焼成した。次いで該焼成体約150ccを充填した脱硫管（脱硫層長さ30cm）に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に下記表1に示される組成からなる都市ガス（以下、13Aガスという）150 (l/h) と水素1.5 (l/h) を通じ (GHSV=1000 h⁻¹)、温度200℃、圧力0.02 kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。脱硫ガス中の硫黄含有量をコールドトラップ法で経時的に測定したところ、2000時間の運転にわたり、0.1ppb以下であった。

【0015】

【表1】

表1

メタン		86.9容量%
エタン		8.1容量%
プロパン		3.7容量%
ブタン		1.3容量%
付臭剤	ジメチルサルファイド	3mg-S/Nm ³
	イソブチルメルカプタン	2mg-S/Nm ³

【0016】比較例1

実施例1と同じ脱硫剤で、13Aガス150 (l/h) を、水素を添加しないで通じ、温度200℃、圧力0.02 kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、約1200時間で脱硫ガス中の硫黄濃度が0.1ppmに達した。

【0017】実施例2

※水酸化ナトリウム水溶液に約120℃で水酸化アルミニウムを溶解し、アルミン酸塩ができるまで攪拌する。このアルミン酸ナトリウム溶液を炭酸ナトリウム溶液に加え、この溶液を約60℃に保つ。この溶液に硝酸銅及び硝酸亜鉛をモル比1:1の割合で含有する混合水溶液を攪拌しながら徐々に滴下し沈殿を生ずる。沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約28

0℃で焼成し、一旦水でスラリーとした後、濾過、乾燥し、直径1/8インチ×長さ1/8インチの大きさに成形し、モル比で1:1:0.3の酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの焼結体を得た。次いで該焼成体約150ccを充填した脱硫管(脱硫層長さ30cm)に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に13Aガス150(l/h)と水素1.5(l/h)を通じ(GHSV=1000h⁻¹)、温度200℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。脱硫ガス中の硫黄含有量をコールドトラップ法で経時的に測定したところ、2400時間の運転に亘り、0.1ppb以下であった。

【0018】実施例3

硝酸銅、硝酸亜鉛及び水酸化アルミニウムをモル比1:1:0.3の割合で含有する混合水溶液を、約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液に攪拌しながら滴下し沈殿を生成する。沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約280℃で焼成し、一旦水でスラリーとした後、濾過、乾燥し、直径1/8インチ×長さ1/8インチの大きさに成形した。次いで該焼成体約150ccを充填した脱硫管(脱硫層長さ30cm)に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に13Aガス150(l/h)と水素1.5(l/h)を通じ(GHSV=1000h⁻¹)、温度200℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。脱硫ガス中の硫黄含有量をコールドトラップ法で経時的に測定したところ、2400時間の運転に亘り、0.1ppb以下であった。

【0019】実施例4

水素添加量を0.1%[0.15(l/h)]とする以外は、実施例3と同様にして、13Aガスの脱硫を行った。その結果、脱硫ガス中の硫黄含有量は、2400時間の運転にわたり、0.1ppb以下に抑制されていた。

【0020】実施例5

炭酸ナトリウム水溶液に水酸化アルミニウムを加え、この溶液を60℃に保ち、これに硝酸銅及び硝酸亜鉛をモル比で1:1の割合で含有する混合水溶液を攪拌しながら徐々に滴下し沈殿を生成させる。その後の処理は実施例3と同様にして行い、モル比で1:1:0.3の酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの焼結体を得た。次いで該焼成体約150ccを充填した脱硫管(脱硫層長さ30cm)に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に13Aガス150(l/h)と水素1.5(l/h)を通じ(GHSV=1000h⁻¹)、温度200℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。脱硫ガス中の硫黄含有量をコールドトラップ法で経時的に測定したところ、2400時間の運転に亘り、0.1ppb以下であった。

【0021】実施例6

実施例5と同じ脱硫剤を用い、脱硫温度を温度250℃とする以外は実施例3と同様の条件で、13Aガスを脱硫した。その結果、脱硫ガス中の硫黄含有量は、4000時間の運転にわたり、0.1ppb以下に抑制されていた。

【0022】実施例7

実施例2と同様にして、LPG(硫黄含有量5ppm)を150(l/h)の流量で、約1%の水素[1.5(l/h)]を添加して脱硫を行った。その結果、脱硫ガス中の硫黄含有量は、2000時間の運転にわたり、0.1ppb以下に抑制されていた。

【0023】実施例8

都市ガスを原燃料とする汎用のリン酸型燃料電池発電システムの脱硫装置にCu-Zn-Al系脱硫剤を充填し、原燃料の脱硫試験を行った。脱硫装置としては、実施例3と同様の製法で得られたCu-Zn-Al系脱硫剤38リットルを充填した脱硫装置(脱硫層長さ約76cm)を用いた。原燃料として、上記表1に示される成分からなる都市ガス13Aガスを、このガス(12Nm³/h、GHSV=320h⁻¹)を200℃に予熱した後、0.1Nm³の水素とともに上記脱硫装置に導入して脱硫した。脱硫されたガスをS/C(炭化水素中の炭素1モル当りの水蒸気の水蒸気モル数)=2.0、反応温度450℃(入口)及び665℃(出口)、反応圧力0.1kg/cm²で水蒸気改質反応に付した。水蒸気改質された燃料ガスは、市販の低温-酸化炭素変性触媒が充填された熱交換反応器型-酸化炭素変成器において、変成器出口温度190℃、反応圧力0.2kg/cm²の条件下に変成した後、燃料電池本体の燃料極に導き、酸化極に導入された空気中の酸素と反応させて、電気エネルギーを取り出した。脱硫装置出口におけるガス中の硫黄含有量を経時的に測定したが、6200時間経過後も硫黄含有量は0.1ppb以下であり、水蒸気改質触媒は6200時間経過後においても触媒活性の劣化反応開始直後と同様な活性を維持しており、燃料電池は正常に作動した。

【0024】比較例2

銅-亜鉛系脱硫剤に代えて、銅を担持した活性炭(表面積約700m²/g)150ccを実施例1と同様の脱硫管に充填し、13Aガス150(l/h)を通じ、温度25℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、脱硫ガス中の硫黄含有量は、約100時間で、0.1ppmに達した。また、水素を添加しても脱硫効果は全く変わらなかった。

【0025】実施例9

13Aガスを139.5(l/h)とし、水素添加量を10.5(l/h)とする以外は実施例3と同様にして脱硫を行った。その結果、脱硫ガス中の硫黄含有量は、2400時間の運転にわたり、0.1ppb以下に抑制されていた。

【0026】実施例10

13Aガス135 (l/h)とし、水素添加量を15 (l/h)とする以外は実施例3と同様にして脱硫を行った。その結果、脱硫ガス中の硫黄含有量は、2400時間の運転にわたり、0.1ppb以下に抑制されていた。

【0027】比較例3

混練り法によって調製された銅-亜鉛系脱硫剤（高さ1/8インチ×直径1/8インチのペレット、銅含有量=41重量%、銅：亜鉛（原子比）=1：0.76）を実施例1と同様の脱硫管に充填し、水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、13Aガス150 (l/h)と水素1.5 (l/h)を添加して、温度200℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、運転開始から約208時間後には脱硫ガス中の硫黄は、0.05ppmに達していた。このように、混練り法によって調製された脱硫剤の脱硫効果は、共沈法により調製された脱硫剤より劣っていた。

【0028】比較例4

市販の硝酸亜鉛（日産ガードラー社製G-72D）を粉砕して約3mmの大きさに篩い分けし、これに硝酸銅水溶液を含浸させ加熱濃縮する。これを乾燥しさらに約280℃で焼成し、酸化亜鉛-酸化銅混合物（モル比95：5）を得た。次いで、該焼成体約150ccを実施例1と同様の脱硫管に充填し、水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、13Aガス150 (l/h)と水素1.5 (l/h)を添加して、温度200℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条

* 件下に脱硫した。その結果、運転開始直後から脱硫ガス中に硫黄が検出され、さらに約1時間後には0.1ppmに達していた。

【0029】比較例5

硝酸銅、硝酸亜鉛及び硝酸アルミニウムをモル比1：1：0.3の割合で含有する混合水溶液と、炭酸ナトリウムの水溶液を、80℃程度に保持した精製水に攪拌下一定の速度で同時に滴下した。この時、溶液のpHは7～7.5に維持しつつ沈殿生成を行う。生成した沈殿を熟成、洗浄、濾過、乾燥後、直径1/8インチ×長さ1/8インチに打錠成型し、更に約280℃で焼成した。次いで該焼成体150ccを脱硫管（脱硫層長さ30cm）に充填し、水素還元を事前に行わず、該脱硫管に13Aガス150 (l/h)と水素0.15 (l/h)を通じ（GHSV=1000h⁻¹）、温度200℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、運転開始直後から脱硫ガス中に硫黄が検出され、約3時間後には0.05ppmに達していた。

【0030】比較例6

比較例5と同じ製法で得た酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム焼成体150ccを脱硫管（脱硫層長さ30cm）に充填し、水素還元を事前に行わず、該脱硫管に13Aガス135 (l/h)と水素15 (l/h)を通じ（GHSV=1000h⁻¹）、温度200℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、13Aガスと水素を導入した時に脱硫層の温度が500℃を越え、さらに、200時間後には、0.03ppmの硫黄が検出された。

フロントページの続き

(72)発明者 高見 晋

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内